

SINTESIS FILM TIPIS SUPERKONDUKTOR MgB_2 DENGAN TEKNIK *PULSED LASER DEPOSITION*

E. Sukirman¹, M. Ohkubo, Y. Nakagawa², H. Yamasaki² dan S. Kashiwaya²

¹Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN

Kawasan Puspitpek, Serpong, Tangerang 15314

²National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
Tsukuba, Japan

ABSTRAK

SINTESIS FILM TIPIS SUPERKONDUKTOR MgB_2 DENGAN TEKNIK *PULSED LASER DEPOSITION*. Film tipis superkonduktor MgB_2 telah disintesis dengan teknik *pulsed laser deposition* pada *substrate* Al_2O_3 (001). Sifat listrik film dikarakterisasi dengan metode *four point probe*, strukturmikro diamati dengan SEM, fasa bahan dianalisis secara kualitatif dan kuantitatif berturut-turut dengan XRD dan EDAX. Hasil analisis menunjukkan bahwa film menampilkan suhu transisi kritis $T_{c,0} = 10$ K, ukuran butir lebih kecil dari $10\ \mu\text{m}$ dan acak sehingga MgB_2 dan fasa-fasa lain yang diduga kuat ada di dalam film tidak teramati dengan XRD, namun persen atom Mg, B dan O dapat dideteksi dengan EDAX, film masih kekurangan magnesium dan terkontaminasi oksigen. Untuk mengimbangi hilangnya unsur Mg akibat penguapan dan menjaga agar Mg tidak teroksidasi, perlu dilakukan optimasi tekanan gas argon dan plasma magnesium di dalam kamar deposisi.

Kata kunci : superkonduktor MgB_2 , teknik *pulsed laser deposition*, film tipis.

ABSTRACT

SYNTHESIS OF MgB_2 SUPERCONDUCTOR THIN FILM BY PULSED LASER DEPOSITION TECHNIQUE. The thin film of MgB_2 superconductor was synthesized by pulsed laser deposition technique on the *substrate* of Al_2O_3 (0001). The electrical property of the film was characterized by four point probe method, the micro structure was observed by SEM, the film were analyzed qualitatively and quantitatively by XRD and EDAX, respectively. The result show that the film indicates a critical transition temperature, $T_{c,0}$ of 10 K, the grains size are less than $10\ \mu\text{m}$ and randomly oriented so the MgB_2 and the other phase are not able to be detected by XRD, although the atomic percentage of Mg, B and O elements are able to be observed by EDAX, the film are still deficient in magnesium and contaminated by oxygen. To prevent the magnesium from evaporation and oxidation, optimization the magnesium plasma and the background pressure of argon gas in the deposition chamber are needed.

Key words : MgB_2 superconductor, pulsed laser deposition technique, thin film.

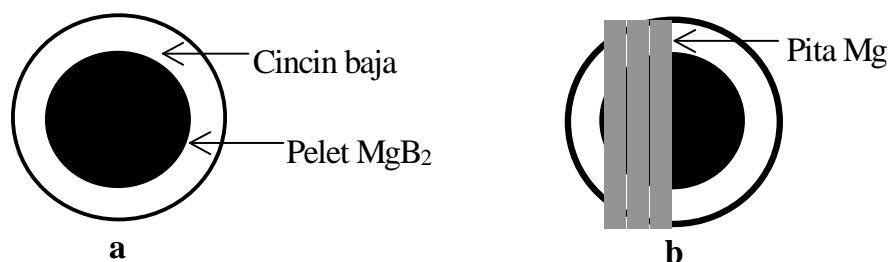
PENDAHULUAN

Superkonduktor baru MgB_2 dengan suhu transisi kritis $T_{c,0} = 39$ K telah ditemukan pada bulan Januari 2001 [1]. MgB_2 adalah senyawa intermetalik, struktur kristal lebih sederhana dibandingkan dengan superkonduktor oksida, bersifat isotropis, dan memiliki kontak listrik (*link*) antara butir yang kuat, sehingga bahan ini memiliki prospek yang baik untuk berbagai aplikasi industri, yakni bidang elektronika, energi, transportasi, dan kedokteran. [2].

Eksperimen tentang sintesis film tipis superkonduktor MgB_2 dengan suhu transisi kritis $T_{c,0} \approx 39$ K sudah banyak dilaporkan, diantaranya didasarkan pada teknik *electron beam evaporation* (EBE). Pertama film tipis B dibuat dengan EBE pada *substrate* Al_2O_3 , kemudian dengan tekanan tinggi Mg didifusikan ke dalam B pada suhu 890°C selama 20 menit [3]. Teknik

ini dapat menghasilkan film tipis MgB_2 dengan superkonduktifitas yang setara dengan superkonduktifitas MgB_2 *bulk*, tetapi kurang efisien karena prosesnya *ex-situ* dan harus dilakukan pada suhu dan tekanan Mg yang tinggi.

Hingga sekarang sudah ada beberapa laporan yang berhasil membuat film tipis superkonduktor MgB_2 dengan teknik *pulsed laser deposition* (PLD) [4-6], tetapi $T_{c,0}$ masih lebih kecil dari 39 K. Hal ini kemungkinan karena terbentuknya fasa-fasa lain selain MgB_2 pada saat deposisi, sehingga dihasilkan film dengan $T_{c,0}$ yang lebih rendah. Yang tergolong berhasil dalam mendapatkan film tipis superkonduktor MgB_2 dengan teknik PLD adalah Brinkman [4] dan Christen [5], mereka menggunakan pengungkung Mg yang tebal untuk menjaga agar Mg tidak berdifusi ke luar selama proses *anil*. Ada dua



Gambar 1. Pelet MgB_2 ditempatkan di dalam lobang cincin baja (a), dan pita Mg direkatkan dengan pasta perak pada cincin baja sedemikian sehingga sebagian permukaan pelet tertutupi pita Mg (b)

masalah yang dihadapi dalam pembuatan film tipis superkonduktor MgB_2 , yakni Mg mudah teroksidasi dan mudah menguap bahkan pada suhu rendah mulai 200°C [7]. Masalah pertama diatasi dengan melakukan proses deposisi dalam ruang hampa (sekitar 10^{-7} Torr). Sedangkan untuk mengimbangi (mengganti) Mg yang hilang karena penguapan, maka setelah proses deposisi selesai dilanjutkan dengan proses *anil* dalam lingkungan plasma yang kaya Mg. Proses *anil* tersebut dapat dilakukan secara *in-situ* atau *ex-situ*.

Dalam eksperimen sekarang dilakukan ablasi laser pada target MgB_2 +Mg dilanjutkan dengan *anil* secara *in-situ* dengan tujuan mendapatkan film tipis MgB_2 untuk pembuatan detektor radiasi kelak. Tambahan logam Mg dimaksudkan agar plasma yang terbentuk tidak mengalami kekurangan unsur Mg akibat banyaknya penguapan. Dalam eksperimen ini juga dipelajari tentang bagaimana pengaruh tekanan gas argon, suhu deposisi dan suhu *anil* secara *in-situ* dalam pendeposisian film tipis superkonduktor MgB_2 dengan teknik PLD.

BAHAN DAN TATA KERJA

Eksperimen ini terdiri dari dua bagian, yakni preparasi target MgB_2 +Mg dan penentuan parameter deposisi yang paling cocok untuk menumbuhkan film tipis MgB_2 dengan teknik PLD. Seluruh kegiatan eksperimen dilakukan di *Spectroscopic Photon Sensing Group, Photonics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*, Tsukuba, Jepang.

Preparasi Target MgB_2 +Mg

Disiapkan suatu campuran yang terdiri dari 50 % vol serbuk Mg (*Alfa Aesar* : 99,6 %) dan 50 % vol serbuk MgB_2 (*Alfa Aesar* : 98,0 %). Campuran serbuk tersebut diaduk (digerus) secara hati-hati dan ditekan dengan tekanan 5 ton/cm^2 sehingga diperoleh pelet, diameter 20 mm dan ketebalan 2,7 mm. Pelet *disinter* pada 750°C dalam aliran gas nitrogen selama 5 jam diikuti dengan pendinginan ke suhu ruang, maka diperoleh MgB_2 berbentuk pelet. Pelet MgB_2 ditempatkan pada pemegang target berbentuk cincin dari baja, diameter luar dan dalam berturut-turut 30 dan 19 mm. Sebagian permukaan pelet

MgB_2 ditutup dengan pelat Mg lebar 3,3 mm dan tebal 0,5 mm, sehingga dengan 3 pelat Mg dapat menutup 50 % permukaan MgB_2 (Gambar 1).

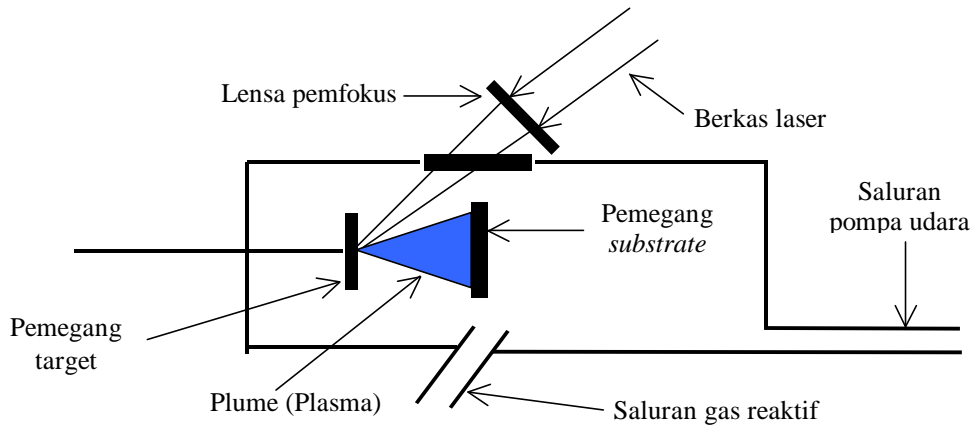
Prinsip Kerja PLD

Penumbuhan film tipis dengan teknik PLD dilakukan pada kamar deposisi (*deposition chamber*). Secara konseptual dan eksperimental, kamar deposisi sangat sederhana seperti ditunjukkan pada Gambar 2. Kamar deposisi terdiri dari pemegang target (*target holder*), pemegang *substrate* (*substrate holder*), saluran pemompa udara dan saluran gas reaktif.

Sinar laser berenergi tinggi dari mesin pembangkit laser diarahkan pada target di dalam kamar deposisi. Laser berinteraksi dengan bahan target menghasilkan *laser plume* (plasma) berbentuk kerucut. Jarak antara target dan *substrate* diatur sedemikian sehingga *substrate* berada pada posisi bidang dasar kerucut tersebut. *Laser plume* terdiri dari atom-atom dan partikel-partikel dalam wujud uap atau gas yang kemudian menempel pada *substrate* dalam bentuk film tipis. Dengan adanya saluran gas reaktif, penumbuhan film tipis dapat dilakukan dalam lingkungan berbagai jenis gas seperti oksigen dan argon tergantung jenis target dan film yang diinginkan [8].

Deposisi Film Tipis Superkonduktor MgB_2

Deposisi film tipis superkonduktor MgB_2 pada *substrate* dengan teknik PLD, bergantung pada banyak parameter yakni : target, tekanan udara dalam kamar deposisi sebelum proses pelapisan, tekanan dan fluksi gas reaktif (dalam eksperimen ini digunakan gas argon), suhu dan waktu deposisi, suhu dan waktu *anil*, jarak antara target dan *substrate*, frekuensi dan energi laser untuk deposisi dan *anil*. Jadi sekurang-kurangnya ada 12 parameter yang harus diubah dan dikombinasikan agar diperoleh film tipis superkonduktor MgB_2 . Parameter-parameter tersebut diubah secara tidak bergantung kecuali waktu deposisi dan frekuensi pulsa laser, kedua parameter tersebut diubah secara berlawanan. Parameter deposisi, parameter *anil* dan satuan pengubah ditunjukkan pada Tabel 1. Deposisi film MgB_2 dilakukan sebagai berikut :



Gambar 2. Diagram skema kamar deposisi pulsed laser deposition (PLD).

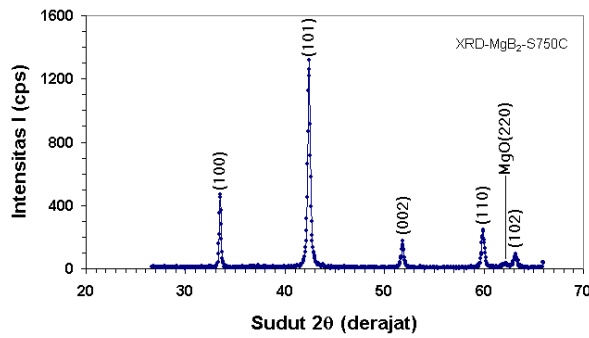
1. Digunakan laser KrF, panjang gelombang = 248 nm, energi $E = 400\text{--}450$ mJ dengan frekuensi $f = 5\text{--}30$ Hz, target : $\text{MgB}_2 + n\text{Mg}$ (n adalah jumlah pelat Mg yang nilainya : 0, 1, 2, 3) dan *substrate* : kristal tunggal Al_2O_3 (001).
2. *Substrate* direkatkan dengan pasta perak pada pemegang *substrate* tepat di atas target pada jarak $d = 23,0\text{--}50,0$ mm.
3. Kamar deposisi divakumkan hingga tekanan $P = 10^{-6}\text{--}10^{-7}$ Torr. Sebelum deposisi film dimulai, permukaan target ditembak dulu dengan sinar laser selama 1 menit, maksudnya untuk menghilangkan impuritas yang mungkin ada pada permukaan target.
4. Penumbuhan film dilakukan pada kondisi dimana *plume* berwarna biru dan deposisi film dilakukan pada besaran suhu, yakni $T = 25\text{--}500^\circ\text{C}$.
5. Target ditembak dengan berkas sinar laser selama $t = 5\text{--}30$ menit. Setelah deposisi dilanjutkan dengan proses anil, sebagai berikut :
 - a. Suhu *substrate* dinaikan hingga suhu anil, dalam eksperimen ini dicoba empat besaran suhu anil yakni $T = 580, 590, 600, 610^\circ\text{C}$, ditahan pada suhu tersebut selama 5-6 menit, kemudian dilakukan pendinginan cepat ke suhu ruang.
 - b. Anil dilakukan pada kondisi dimana *plume* berwarna biru.
 - c. Gas argon dialirkan ke dalam kamar deposisi sejak suhu *substrate* 200°C .
 - d. Pada suhu *substrate* mulai 350°C hingga suhu anil dan turun lagi hingga 350°C , *substrate* berada dalam lingkungan plasma magnesium, hal ini dicapai dengan menembaki pelat logam Mg dengan sinar laser frekuensi $f = 5\text{--}10$ Hz dan energi sama dengan energi ketika deposisi.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Warna permukaan pelet MgB_2 hasil sinter tidak berwarna hitam melainkan kecoklat-coklatan, hal ini karena ada sebagian Mg yang menguap dari pelet. Oleh karena itu, lapisan luar pelet dihilangkan kira-kira setebal 1-2 mm dengan cara diasah. Diterapkannya periode *sintering* yang pendek dimaksudkan untuk meminimumkan penguapan Mg dari pelet. Gambar 3 adalah pola difraksi sinar-x dari pelet MgB_2 yang telah disinter pada 750°C . Analisis dengan metode *Hanawalt* menunjukkan bahwa MgB_2 memiliki sistem kristal heksagonal, dengan parameter kisi : $a = b = 3,083 \text{ \AA}$ dan

Tabel 1. Parameter deposisi, nilai dan satuan pengubah untuk menumbuhkan film tipis superkonduktor MgB_2 dengan teknik pulsed laser deposition (PLD)

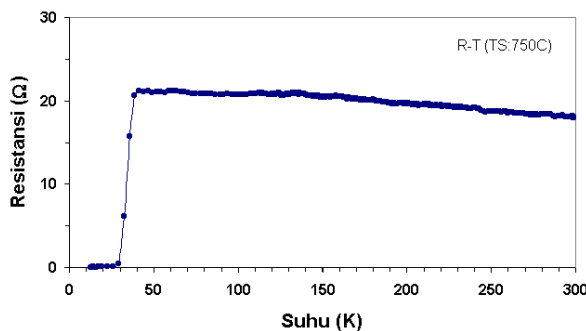
No.	Parameter	Nilai dan satuan pengubah		
		Minimum	Maximum	Satuan
1.	Target : $\text{MgB}_2 + n\text{Mg}$	$n = 0$	$n = 3$	pelat
2.	Tekanan udara (P_u)	7×10^{-6}	2×10^{-7}	Torr
3.	Fluksi gas argon (ϕ)	10	30	ml/menit
4.	Tekanan gas argon (P_a)	0,20	1,0	Torr
5.	Suhu deposisi (T)	25	500	$^\circ\text{C}$
6.	Waktu deposisi (t)	5	30	menit
7.	Suhu anil (T)	580	610	$^\circ\text{C}$
8.	Waktu anil (t)	5	6	menit
9.	Jarak target-substrate (d)	23,0	50,0	mm
10.	Energi laser (E)	400	450	mJ
11.	Frekuensi pulsa laser untuk deposisi (f)	5	30	Hz
12.	Frekuensi pulsa laser untuk anil (f)	5	10	Hz



Gambar 3. Pola difraksi sinar-x dari pelet MgB_2 , radiasi $CuK\alpha-\lambda=1,5405 \text{ \AA}$, tidak terdeteksi adanya puncak asing kecuali puncak $MgO(220)$.

$c = 3,521 \text{ \AA}$. Sifat listrik bahan diukur dengan *four point probe*, Gambar 4 menunjukkan kurva resistansi (R) terhadap suhu (T) pelet MgB_2 , tampak bahwa pelet MgB_2 adalah superkonduktor dengan suhu transisi superkonduksi $T_{c,0} \approx 26 \text{ K}$ dan suhu awal transisi $T_{c,on} = 39 \text{ K}$.

Pada mulanya *plume* yang ditimbulkan oleh ablasi laser pada target MgB_2 berwarna hijau, sama dengan ketika ablasi laser pada target MgO [4]. Ini menunjukkan bahwa selama ablasi laser tersebut, Mg teroksidasi menjadi MgO . Oleh karena itu, film yang terbentuk pada



Gambar 4. Kurva yang menunjukkan hubungan antara resistansi (Ω) terhadap suhu (K) pada pelet MgB_2 , diukur dengan metode *four point probe*.

substrate akan terkontaminasi senyawa MgO . Jika target MgB_2 tidak teroksidasi, maka *plume* akan terlihat berwarna biru. Agar ablasi laser terbebas dari pengaruh oksigen, maka dialirkan gas argon dengan tekanan diatur sedemikian rupa sehingga diperoleh *plume* berwarna biru.

Dengan memvariasikan tekanan gas argon, maka secara mencolok teramati adanya perubahan warna *plume* dari hijau pada tekanan rendah ($P < 0,5 \text{ Torr}$), menjadi biru pada tekanan tinggi ($P \geq 0,5 \text{ Torr}$). Keduabelas parameter deposisi dan *anil* tersebut diubah-ubah dan dikombinasikan sehingga dapat diuji coba 140 cuplikan film tipis MgB_2 dan film MgB_2 yang paling baik dalam eksperimen ini adalah film dengan parameter deposisi dan parameter *anil* seperti ditunjukkan pada Tabel 2.

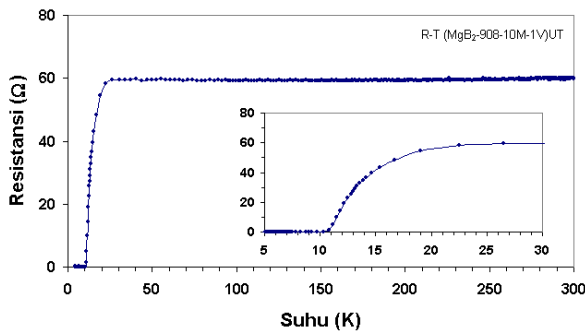
Gambar 5 adalah kurva yang menunjukkan hubungan antara resistansi R (W) terhadap suhu T (K) dari film tipis superkonduktor MgB_2 yang ditumbuhkan pada *substrate* Al_2O_3 (001) menggunakan teknik PLD dengan menerapkan proses *anil* secara *in-situ* berdasarkan data parameter deposisi dan *anil* pada Tabel 2. Pengukuran resistansi dilakukan menggunakan metode *four point probe ac*. Transisi superkonduksi dimulai pada $T_{c,on} = 26,5 \text{ K}$ dan resistansi menjadi nol pada $T_{c,0} = 10 \text{ K}$.

Jadi suhu transisi superkonduksi MgB_2 -film menyusut hingga 10 K dari $26,5 \text{ K}$ pada MgB_2 -*bulk* (pelet), hal ini mungkin karena masih kecilnya ukuran butir kristal MgB_2 (akibat penumbuhan kristal belum optimal) dan adanya fasa kedua seperti MgO (akibat masih terkontaminasi oksigen). Indikasi bahwa film mengandung fasa kedua terlihat jelas pada *inset* Gambar 5 (perbesaran untuk daerah suhu $5\text{-}30 \text{ K}$), dimana penurunan resistansi dari keadaan normal (60Ω) ke keadaan superkonduktor (0Ω) terjadi pada selang harga suhu yang lebar ($16,5 \text{ K}$).

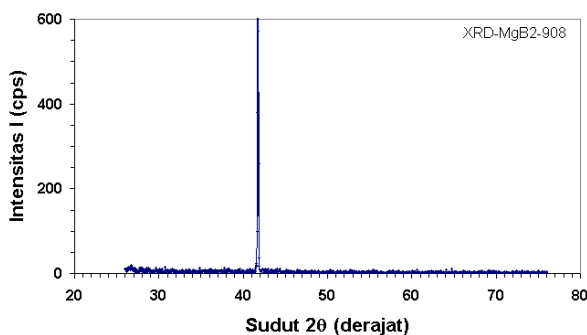
Foto permukaan film dengan SEM ditunjukkan pada Gambar 7, tampak bahwa daerah yang hitam (gelap) adalah matriks dan yang putih adalah partikel-partikel. Data analisis energi dispersi sinar-x menunjukkan bahwa matriks dan partikel masing-masing mengandung unsur B, Mg dan O (Tabel 3). Konsentrasi Mg cukup tinggi di

Tabel 2. Nilai parameter deposisi yang paling cocok untuk menumbuhkan film tipis superkonduktor MgB_2 dengan teknik *pulsed laser deposition* (PLD).

No.	Parameter	Nilai	Satuan
1.	Target : MgB_2+nMg	$n = 3$	lempeng Mg
2.	Tekanan udara (P_u)	7×10^{-7}	Torr
3.	Fluksi gas argon (ϕ)	25	ml/menit
4.	Tekanan gas argon (P_a)	0,75	Torr
5.	Suhu deposisi (T)	200	$^{\circ}C$
6.	Waktu deposisi (t)	7	menit
7.	Suhu anil (T)	580	$^{\circ}C$
8.	Waktu anil (t)	5	menit
9.	Jarak target- <i>substrate</i> (d)	35,0	mm
10.	Energi laser (E)	450	mJ
11.	Frekuensi pulsa laser untuk deposisi (f)	10	Hz
12.	Frekuensi pulsa laser untuk anil (f)	5	Hz



Gambar 5. Kurva yang menunjukkan hubungan antara resistansi (Ω) terhadap suhu (K) pada film tipis MgB_2 . $T_{c,0} = 10$ K tampak jelas pada *inset*



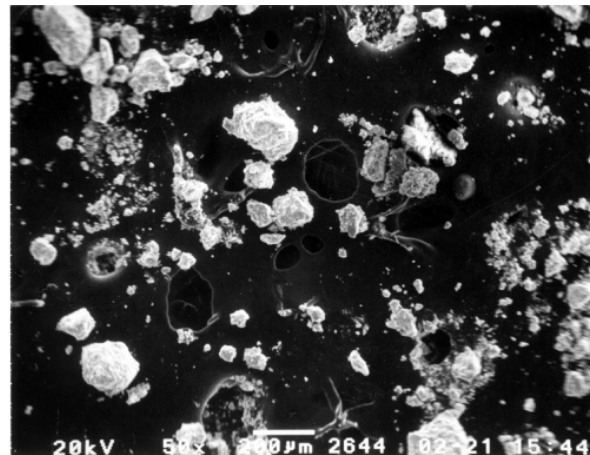
Gambar 6. Pola difraksi sinar-x dari film tipis MgB_2 , radiasi $\text{CuK}\alpha$ - $\lambda=1,5405$ Å, yang terdeteksi hanya puncak difraksi *substrate* Al_2O_3 (001).

dalam partikel, namun masih sangat rendah di daerah matriks dan di permukaan film secara keseluruhan. Jadi film masih kekurangan magnesium dan terkontaminasi oksigen, sehingga kristalisasi senyawa MgB_2 berlangsung tidak sempurna.

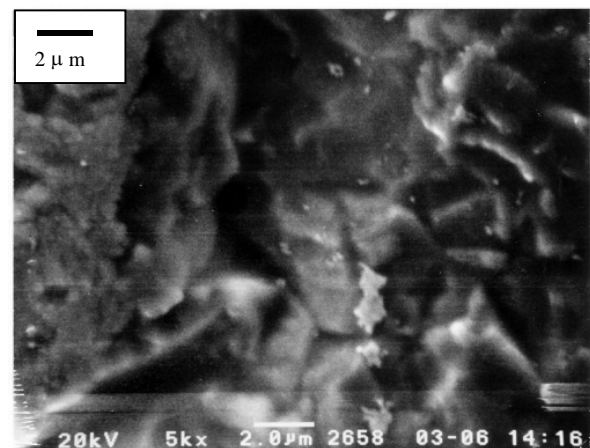
Untuk mengidentifikasi fasa (struktur kristal) film, maka dilakukan karakterisasi dengan difraksi sinar-x, menggunakan radiasi $\text{CuK}\alpha$. Intensitas difraksi dicacah mulai dari sudut $2\theta = 26^\circ - 76^\circ$ dengan lebar langkah $\Delta\theta : 0,04^\circ$, lama cacahan per titik $t = 2$ detik dan hasilnya ditunjukkan pada Gambar 6. Tampak bahwa hanya ada satu puncak yang dapat diamati, yakni puncak dari *substrate* Al_2O_3 bidang (001). Tidak teramatinya puncak-puncak MgB_2 menunjukkan bahwa film yang terbentuk pada *substrate* adalah polikristal dengan ukuran butir yang sangat kecil akibat proses *anil* yang belum optimal.

Table 3. Data EDAX (*energy dispersive analysis of x-rays*) dari film tipis MgB_2 menunjukkan kuantitas unsur B, Mg dan O masing-masing pada daerah permukaan secara keseluruhan, matriks dan partikel.

Unsur	Persen atom (%)		
	Seluruh daerah	Matriks	Partikel
B	78,29	86,50	66,45
O	14,63	13,26	6,03
Mg	7,08	0,24	27,51



Gambar 7. Foto SEM dari permukaan film tipis MgB_2 hasil ablasi laser pada $200^\circ\text{C}/7$ menit dan *anil* pada $580^\circ\text{C}/5$ menit dengan pembesaran : 50 kali.



Gambar 8. Foto SEM dari permukaan film tipis MgB_2 hasil ablasi laser pada $200^\circ\text{C}/7$ menit dan *anil* pada $580^\circ\text{C}/5$ menit dengan pembesaran 5.000 kali.

Demikian pula puncak dari fasa lain yang mungkin ada seperti MgO tidak teramati karena jumlahnya terlalu sedikit untuk bisa diamati dengan difraksi sinar-x. Struktur mikro dengan pembesaran 5×10^3 kali ditunjukkan pada Gambar 8, tampak bahwa orientasi butir-butir masih acak dan berukuran sekitar $2 \mu\text{m}$.

KESIMPULAN

Film tipis superkonduktor MgB_2 telah disintesis pada *substrate* Al_2O_3 (001). Film menampilkan suhu transisi kritis $T_{c,0} = 10$ K, masih di bawah suhu transisi kritis MgB_2 dalam wujud pelet, yakni $T_{c,0} = 26$ K. Salah satu penyebabnya adalah karena film masih kekurangan magnesium. Oleh karena itu diperlukan perlakuan khusus untuk mengimbangi hilangnya unsur Mg akibat penguapan dan menjaga agar tidak terjadi oksidasi Mg, yakni dengan optimasi tekanan gas argon dan plasma magnesium di dalam kamar deposisi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Riset ini dibiayai oleh *the National Institute of Advanced Industrial Science, Japan* di bawah payung *the Scientist Exchange Program in Nuclear Energy Research*. Saya mengucapkan terimakasih kepada Dr. Ukibe, Mr. H. Pressler, Mrs. Kajiwaru, dan Dr. B. Pijambudi atas bantuannya.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. J. NAGAMATSU, N. NAKAGAWA, T. MURANAKA, Y. ZENITANI, and J. AKIMITSU, *Nature* **410** (2001) 63.
- [2]. S.L. BUDKO, G. LAPERTOT, C. PETROVIC, C.E. CUNNINGHAM, N. ANDERSON, and P.C. CANFIELD, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 1877.
- [3]. W.N. KANG, H.J. KIM, E.M. CHOI, C.U. JUNG, S.I. LEE, *Science* **292** (2001) 1521.
- [4]. A. BRINKMAN, D. MIJATOVIC, G. RIJNDERS, V. LECA, H.J.H. SMILDE, I. OOMEN, A.A. GOLUBOV, F. ROESTHUIS, S. HARKEMA, H. HILGENKAMP, D.H.A. BLANK, and H. ROGALLA, *Physica C* **353** (2001) 1.
- [5]. H.M. CHRISTEN, H.Y. ZHAI, C. CANTONI, M. PARANTHAMAN, B.C. SALES, C. ROULEAU, D.P. NORTON, D.K. CHRISTEN, and D.H. LOWNDES, *Physica C* **353** (2001) 157.
- [6]. D.H.A. BLANK, H. HILGENKAMP, A. BRINKMAN, D. MIJATOVIC, G. RIJNDERS, and H. ROGALLA, *Appl. Phys. Letters* **79** (2001) 394.
- [7]. G. GRASSANO, W. RAMADAN, V. FERRANDO, E. BELLINGERI, D. MARRE, C. FERDEGHINI, G. GRASSO, M. PUTTI, P. MANFRINETTI, A. PALENZONA, and A. CHINCARINI, *Supercond. Sci. Technol.* **14** (2001) 762-764.
- [8]. D.B. CHRISEY and G.K. HUBLER, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, INC., New York, (1994).